

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-017032

(43)Date of publication of application : 18.01.2000

(51)Int.Cl.

C08G 18/00
B29C 41/18
C08G 18/80
C08K 3/00
C08K 5/29
C08K 5/521
C08L 75/04
// B29K 75:00

(21)Application number : 10-189983

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 06.07.1998

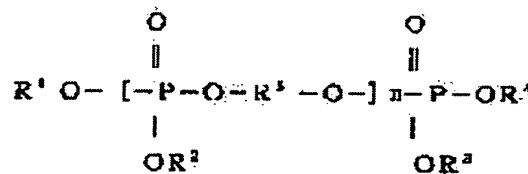
(72)Inventor : OMORI HIDEKI
TAKAI YOSHITSUGU
UKAI JUNZO
NISHIMURA HIDEO
KOBAYASHI KAZUO

(54) POLYURETHANE RESIN SLUSH MOLDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyurethane resin slush molding material capable of obtaining moldings excellent in low-temperature characteristics, fog resistance, heat aging characteristics, light aging characteristics or the like compared to the conventional polyvinyl chloride resin based slush molding materials.

SOLUTION: The objection polyurethane resin slush molding material comprises (A) a thermoplastic polyurethane elastomer having a number average molecular weight of 10,000-50,000 and a glass transition temperature of not higher than -35° C, (B) a plasticizer, (C) a blocked polyisocyanate, and (D) a pigment, component (B) being a phosphate ester represented by the formula (wherein R1, R2, R3 and R4 are each independently a monovalent 1-10C hydrocarbon group which may be substituted with a halogen; R5 is a divalent 2-15C hydrocarbon group which may be substituted with a halogen; and (n) is an integer of 1-6).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO:

[Patent number]

3595450

[Date of registration]

10.09.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-17032
(P2000-17032A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000. 1. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 18/00	A 4 F 2 0 5
B 2 9 C 41/18		B 2 9 C 41/18	4 J 0 0 2
C 0 8 G 18/80		C 0 8 G 18/80	4 J 0 3 4
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/29		5/29	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-189983

(22) 出願日 平成10年7月6日 (1998. 7. 6)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 大森 英樹

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(74) 代理人 100098969

弁理士 矢野 正行

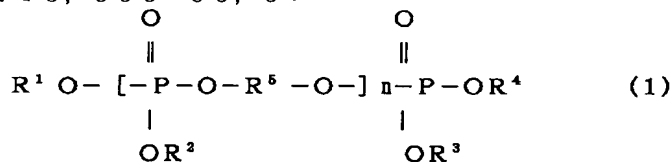
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料

(57) 【要約】

【課題】 従来のポリ塩化ビニル樹脂系のものに比べ、低温特性、耐フォッキング性、耐熱老化性、耐光老化性等に優れた成型物得ることのできるポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料を提供する。

【解決手段】 数平均分子量が10,000~50,000



【式中、R¹、R²、R³ および R⁴ はそれぞれ独立にハロゲンで置換されていてもよい炭素数1~10の1価の炭化水素基、R⁵ はハロゲンで置換されていてもよい

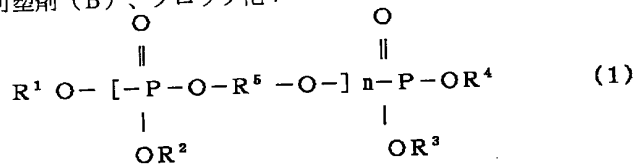
* 00でガラス転移温度が-35℃以下の熱可塑性ポリウレタンエラストマー (A)、可塑剤 (B)、ブロック化ポリイソシアネート (C) および顔料 (D) からなるスラッシュ成形用材料において、(B) が下記一般式

(1)

炭素数2~15の2価の炭化水素基を表し、nは1~6の整数を表す。】で示されるリン酸エステルであることを特徴とする。

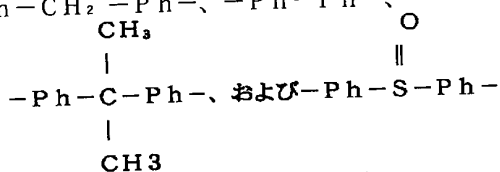
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 数平均分子量が 10,000～50,000 でガラス転移温度が -35℃ 以下の熱可塑性ポリウレタンエラストマー (A)、可塑剤 (B)、ブロック化*



【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立にハロゲンで置換されていてもよい炭素数 1～10 の 1 価の炭化水素基、 R^5 はハロゲンで置換されていてもよい炭素数 2～15 の 2 価の炭化水素基を表し、 n は 1～6 の整数を表す。】で示されるリン酸エステルであることを特徴とするスラッシュ成形用材料。

【請求項 2】 一般式 (1) における R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 がフェニル基、アルキルフェニル基、またはハロゲン置換フェニル基であり、 R^5 が $\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{Ph}-\text{Ph}-$ 、



から選ばれる基 (但し、 Ph は 1, 4-フェニレン基を表す。) である請求項 1 記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項 3】 (B) が 0℃ 以下の凝固点および 300℃ 以上の沸点を有し、かつ (A) の溶解性パラメーター (SP 値) との差が 1.5 以下の SP 値を有する請求項 1 または 2 記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項 4】 (A) が分子中に 1 個または 2 個以上の水酸基を有するエラストマーである請求項 1～3 いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

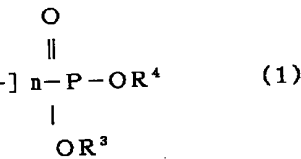
【請求項 5】 (A) が過剰の脂肪族系ジイソシアネート (a1) と、数平均分子量 500～10,000 の高分子ジオール (a2) および必要により低分子ジオール (a3) とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (a) と、脂肪族系ジアミン (b1) および炭素数 2～4 のアルカノール基を 1 個または 2 個有するモノアミン (b2) とを反応させて得られる熱可塑性ウレタンエラストマーである請求項 1～4 いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項 6】 (a2) が分岐鎖を有する脂肪族ジオールとジカルボン酸から誘導されるポリエステルジオールである請求項 5 記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項 7】 (A) 100 重量部当たり、(B) が 1～50 重量部、(C) が 1～20 重量部、(D) が 0.5～5 重量部である請求項 1～6 いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項 8】 平均粒径が 50～400 μm の粉体であ

* ポリイソシアネート (C) および顔料 (D) からなるスラッシュ成形用材料において、(B) が下記一般式 (1)



り、かつ 100 μm 未満の粒子の含有量が 20 重量% 以下である請求項 1～7 いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はスラッシュ成形用材料に関する。さらに詳しくは、低温においてもソフト感を有し、ほとんどフォギングのない成形体を与えるポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 スラッシュ成形法は、複雑な形状 (アンダーカット、深絞り等) の製品が容易に成形できること、肉厚が均一にできること、材料の歩留まり率が良いことから、近年、自動車の内装材等の用途に広く利用されており、主に軟質のポリ塩化ビニル (以下 PVC という) 系粉末がこのような用途に使用されている (例えば特開平 5-279485 号公報)。しかし、軟質化された PVC は低分子量の可塑剤を多量に含有するため、可塑剤の凝固点以下ではソフト感が消失してしまう問題があった。また、長期間の使用において、可塑剤の揮発により車両のフロントガラス等に油膜を形成 (フォギング) したり、成形物表面への可塑剤の移行による艶消し効果やソフト感の消失、さらには PVC の経時的劣化による黄変の問題があった。上記問題点を解決し、低分子量可塑剤を用いずにソフト感を与えるものとして、PVC に柔軟性のある熱可塑性ポリウレタン樹脂を配合して変性したものが提案されている (例えば特公昭 53-29705 号、特公昭 59-39464 号、特公昭 60-30688 号各公報)。しかし、これらのいずれにおいても主体樹脂が PVC であるため、成形物のフォギングの問題は依然として解決されず、また可塑剤の樹脂に対する相溶性が不十分のため顔料の分散性が悪く淡色では色ムラが発生し易いという問題点があった。

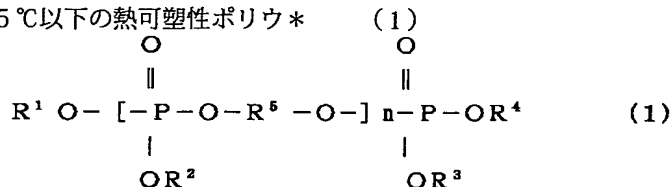
【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記の問題点が改善された、低温においてもソフト感を有し、ほとんどフォギングがなく、また顔料分散性に優れるため淡色でも色ムラのない自動車インストルメントパネル等の成形体を得ることのできるスラッシュ成形用材料を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、数平均分子量が10,000～50,000でガラス転移温度が-35℃以下の熱可塑性ポリウ*

*レタンエラストマー(A)、可塑剤(B)、ブロック化ポリイソシアネート(C)および顔料(D)からなるスラッシュ成形用材料において、(B)が下記一般式



〔式中、R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立にハロゲンで置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基、R⁵はハロゲンで置換されていてもよい炭素数2～15の2価の炭化水素基を表し、nは1～6の整数を表す。〕で示されるリン酸エステルであることを特徴とするスラッシュ成形用材料である。

【0005】本発明における熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)は、過剰の脂肪族系ジイソシアネート(a1)と数平均分子量500～10,000の高分子ジオール(a2)および必要により低分子ポリオール(a3)とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a)と、脂肪族系ジアミン(b1)および炭素数2～4のアルカノール基を1個または2個有するモノアミン(b2)とを反応させることにより得られる。

【0006】上記脂肪族系ジイソシアネート(a1)としては、①炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)2～18の脂肪族ジイソシアネート〔エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート等〕；②炭素数4～15の脂環族ジイソシアネート〔イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシルレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン等〕；③炭素数8～15の芳香脂肪族ジイソシアネート〔m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート(XDI)、α,α,α'-トリメチルキシリレンジイソシアネート(TMIXDI)等〕；④これらのジイソシアネートの変性物(カーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基等を有するジイソシアネート変性物)；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂環族ジイソシアネートであり、特に好ましいものはIPDIおよび水添MDIである。

【0007】上記高分子ジオール(a2)としては、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオールおよびこれら2種以上の混合物が挙げられる。

【0008】上記ポリエステルジオールとしては、例えば①低分子ジオールとジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体〔酸無水物、低級アルキル(炭素数1～4)エステル、酸ハライド等〕との縮合重合によるもの；②低分子ジオールを開始剤としてラクトンモノマーを開環重合したもの；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0009】上記低分子ジオールの具体例としては脂肪族ジオール類〔直鎖ジオール(エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなど)、分岐鎖を有するジオール(プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル1,5-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-もしくは2,3-ブタンジオールなど)など〕；環状基を有するジオール類〔たとえば特公昭45-1474号公報記載のもの；1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、m-またはp-キシリレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物(分子量500未満)など〕およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは分岐鎖を有する脂肪族ジオールである。

【0010】上記①のジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の具体例としては、炭素数4～15の脂肪族ジカルボン酸〔コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など〕、炭素数8～12の芳香族ジカルボン酸〔テレフタル酸、イソフタル酸など〕、これらのエステル形成性誘導体〔酸無水物、低級アルキルエステル(ジメチルエステル、ジエチルエステルなど)、酸ハライド(酸クロライド等)など〕およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0011】上記②のラクトンモノマーとしてはγ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン、γ-バレリラクトンおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0012】上記ポリエーテルジオールとしては、2個

の水酸基含有化合物（たとえば前記低分子ジオール、2価のフェノール類など）にアルキレンオキシドが付加した構造の化合物があげられる。

【0013】上記2価のフェノール類としてはビスフェノール類〔ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど〕、単環フェノール類〔カテコール、ハイドロキノンなど〕などが挙げられる。

【0014】上記アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド（EO）、プロピレンオキシド（PO）、1, 2-、1, 3-、1, 4もしくは2, 3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、炭素数5～10またはそれ以上の α -オレフィンオキシド、エピクロルヒドリンおよびこれらの2種以上の混合物（ブロックまたはランダム付加）が挙げられる。

【0015】これらのうち好ましいものは、低分子ジオールにアルキレンオキシドが付加したものであり、さらに好ましいものは脂肪族ジオールにPOが付加したものである。

【0016】また、ポリエーテルエステルジオールとしては、上記ポリエーテルジオールの1種以上と前記ポリエステルジオールの原料として例示したジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の1種以上とを縮重合させて得られるものが挙げられる。

【0017】これら高分子ジオール（a2）のうちで好ましいものはポリエステルジオールであり、さらに好ましいものは分岐鎖を有する脂肪族ジオールの1種以上とジカルボン酸の1種以上とから誘導される縮合ポリエステルジオールであり、特に好ましいものはポリネオペンチルアジペートジオールである。

【0018】該（a2）の数平均分子量は通常500～10,000、好ましくは800～5,000、さらに好ましくは1,000～3,000である。数平均分子量が500未満では十分なソフト感が得られず、10,000を越えると所望の強度が発現しない。

【0019】該（a2）と共に必要により使用される低分子ジオール（a3）としては、前記ポリエステルジオールの出発物質として例示した化合物が使用できる。該（a3）として好ましいものは脂肪族ジオールである。

【0020】熱可塑性ポリウレタンエラストマー（A）の製造において、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（a）を形成する際の（a1）、（a2）および（a3）のモル比は、（a1）1モルに対し、（a2）は通常0.1～0.5モル、好ましくは0.2～0.4モル、（a3）は通常0～0.2モル、好ましくは0.05～0.15モルである。また、該ウレタンプレポリマー（a）の遊離イソシアネート基含量は通常1～10重量%、好ましくは3～6重量%である。

【0021】該熱可塑性ポリウレタンエラストマー（A）は、上記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（a）に脂肪族系ジアミン（b1）および炭素数2

～4のアルカノール基を1個または2個有するモノアミン（b2）を反応させることにより得られる。

【0022】上記（b1）としては、脂環族ジアミン〔4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシル、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等〕；脂肪族ジアミン〔エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等〕；芳香脂肪族ジアミン〔キシリレンジアミン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジアミン等〕およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂環族ジアミンおよび脂肪族ジアミンであり、特に好ましいものはイソホロンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンである。

【0023】上記（b2）としては、モノアルカノールアミン〔モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン等〕；ジアルカノールアミン〔ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等〕およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはジアルカノールアミンであり、特に好ましいものはジエタノールアミンおよびジプロパノールアミンである。

【0024】上記（A）の形成反応において、ウレタンプレポリマー（a）のイソシアネート基1当量に対する（b1）の当量比は、通常0.2～0.7当量、好ましくは0.3～0.6当量であり、また（b2）の当量比は、通常0.02～0.2当量、好ましくは0.05～0.15当量である。

【0025】本発明で用いられる熱可塑性ポリウレタンエラストマー（A）の粉体の製造方法としては特に限定されないが、たとえば以下の方法が例示できる。

①ブロック状またはペレット状の（A）を冷凍粉碎法、氷結粉碎法等の方法で粉碎し、（A）の粉体を得る方法。

②（A）を溶解しない有機溶剤（*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタンなど）中で（A）の非水分散体を形成させ、該非水分散体から（A）を分離乾燥し、（A）の粉体を得る方法（例えば特開平04-255755号公報明細書に記載の方法）。

③分散剤を含有した水中で（A）の水分散体を形成させ、該水分散体から（A）を分離乾燥し、（A）の粉体を得る方法（例えば特開平07-133423号および特開平08-120041号各公報明細書に記載の方法）。これらのうちでは、多量の有機溶剤を使用せずしかも所望の粒度の粉体が容易に得られる点で③の方法が好ましい。

【0026】該（A）の数平均分子量は10,000～50,000、好ましくは15,000～30,000である。数平均分子量が10,000未満では所望の破断強度のスラッシュ成形体を得ることができず、50,000を越えると熱熔融時の熔融粘度が上昇し成形が困

難になる場合がある。

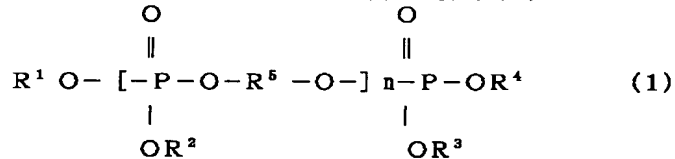
【0027】該(A)の熱軟化点は通常120~200℃、好ましくは130~150℃である。熱軟化点が120℃未満では樹脂粉末同士のブロッキングが発生し易く、200℃を超えると平滑な表面を有する成形物を得ることが困難になる。

【0028】該(A)のガラス転移温度(T_g)は通常-35℃以下、好ましくは-40℃以下である。T_gが-35℃を超えると、本発明のスラッシュ成形用材料から形成された表皮の低温でのソフト感が悪くなる。なお*10

*ここでのT_gは示差走査熱量計(DSC)を用いて測定することができる。

【0029】該(A)の溶解性パラメーター(以下SP値と略記)は通常9~11、好ましくは9.5~10.8である。なお、ここでのSP値は、「Polymer Engineering and Science, Vol. 14, No. 2, p147~154(1974)」記載の方法により計算される値である。

【0030】本発明において使用される可塑剤(B)は下記一般式(1)



[式中、R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立にハロゲンで置換されていてもよい炭素数1~10の1価の炭化水素基、R⁵はハロゲンで置換されていてもよい炭素数2~15の2価の炭化水素基を表し、nは1~6の整数を表す。]で示されるリン酸エステルである。

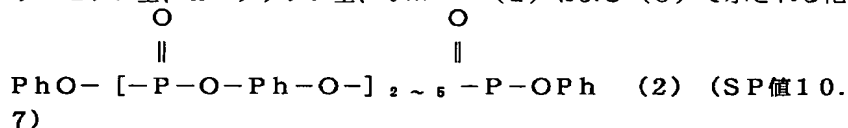
【0031】上記一般式(1)において、R¹、R²、R³およびR⁴としては、炭素数1~10の直鎖および/または分岐鎖を有する脂肪族炭化水素基(メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基など)、炭素数1~6のアルキル基で核置換されていてもよい芳香族炭化水素基(フェニル基、キシレン基、クレジル基、エチルベンジル基、n-ブチルベンジル基など)およびこれらのハロゲン置換された基が挙げられる。また、R⁵としては炭素数2~15の直鎖もしくは分岐の2価の脂肪族炭化水素基(エチレン基、プロピレン基、n-ブチレン基、t-ブチレン基、ヘキシレン基など)、炭素数6~15の2価の芳香族炭化水素基[フェニレン基、ビフェニレン基、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)の水酸基を除いた残基など]およびこれらのハロゲン置換された基が挙げられる。

※-ブチレン基、ヘキシレン基など)、炭素数6~15の2価の芳香族炭化水素基[フェニレン基、ビフェニレン基、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)の水酸基を除いた残基など]およびこれらのハロゲン置換された基が挙げられる。

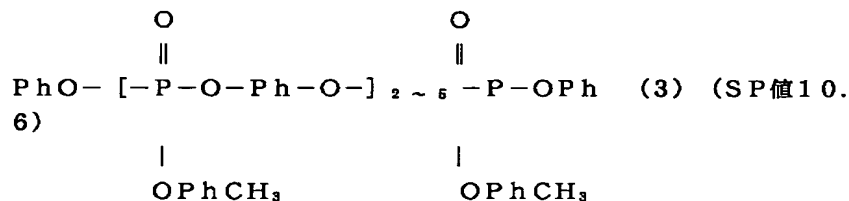
【0032】これらのうち好ましいものは、一般式

(1)におけるR¹、R²、R³およびR⁴がそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基であり、R⁵が炭素数6~15の2価の芳香族炭化水素基[フェニレン基、ビフェニレン基、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)の水酸基を除いた残基など]であり、nが2~5である化合物である。

【0033】(B)として特に好ましいものは、下記式(2)および(3)で示される化合物である。



および



上記式(2)および(3)中のPhはフェニル基またはフェニレン基である。

【0034】上記式(2)または式(3)で示されるリン酸エステルの製造方法としては特に限定されないが、例えば特開平8-259577号明細書に記載の方法が挙げられる。

【0035】該(B)の凝固点は通常0℃以下、好ましくは-15~-50℃またはそれ以下である。(B)の凝固点が0℃を超えるとスラッシュ成形表皮の低温でのソフト感が低減する。また、該(B)の沸点は通常300℃以上、好ましくは350℃~550℃またはそれ以上である。(B)の沸点が300℃未満であるとフォギ

ングが発生することがある。

【0036】該(B)のSP値と前記ポリウレタンエラストマー(A)のSP値の差は通常1.5以下、好ましくは1以下である。該SP値の差が1.5を越えると(B)と(A)との相溶性が低下し、スラッシュ成形表皮から可塑剤がブリードアウトする問題が発生することがある。

【0037】本発明において、該(B)とともに必要により本発明の効果を損なわない範囲で公知の可塑剤を併用することができる。該公知の可塑剤としては、フタル酸エステル〔フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等〕；脂肪族2塩基酸エステル〔アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等〕；トリメリット酸エステル〔トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等〕；脂肪酸エステル〔オレイン酸ブチル等〕；脂肪族リン酸エステル〔トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリブトキシホスフェート〕；芳香族リン酸エステル〔トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート〕；ハロゲン脂肪族リン酸エステル〔トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(β -クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(トリブromoネオペンチル)ホスフェート〕；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。併用する場合の該公知の可塑剤の量は、(B)の重量に対して通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。

【0038】本発明において使用されるブロック化ポリイソシアネート(C)はポリイソシアネート(c1)とブロック化剤(c2)とからなる。上記(c1)としては、前記(a1)で例示したジイソシアネートおよびこれらの変性体(たとえばイソシアヌレート基、ビュレット基、カルボジイミド基などを有する変性体)から選ばれる少なくとも1種のポリイソシアネートが挙げられる。該(c1)のイソシアネート基数は通常2以上、好ましくは3~4である。該(c1)として好ましいものは、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体およびヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット変性体である。

【0039】上記(c2)としては、オキシム類〔アセトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、ジエチルケトオキシム、シクロペンタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、メチルエチルケトオキシム等〕；ラク

タム類〔 γ -ブチロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、 γ -バレロラクタム等〕；炭素数1~20の脂肪族アルコール類〔エタノール、メタノール、オクタノール等〕；フェノール類〔フェノール、m-クレゾール、キシレノール、ノニルフェノール等〕；活性メチレン化合物〔アセチルアセトン、マロン酸エチル、アセト酢酸エチル等〕；塩基性チッソ含有化合物〔N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、2-ヒドロキシピリジン、ピリジンN-オキサイド、2-メルカプトピリジン等〕；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいのはオキシム類であり、特に好ましいものはメチルエチルケトオキシムである。

【0040】本発明において使用される顔料(D)としては特に限定されず、公知の有機顔料および/または無機顔料を使用することができる。有機顔料としては例えば不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられ、無機系顔料としては例えばクロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、硫化セレン化合物、金属塩類(硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、燐酸塩等)、金属粉末、カーボンブラック等が挙げられる。

【0041】本発明のスラッシュ成形用材料において、(A)に対する(B)、(C)および(D)の配合割合は、(A)100重量部あたり、(B)が通常2~50重量部、好ましくは5~30重量部、(C)が通常1~20重量部、好ましくは5~15重量部、(D)が通常0.5~5重量部、好ましくは1~3重量部である。

(B)が2重量部未満であれば、成形時の熔融粘度が高く成形が困難となり、50重量部を越えると成形表皮の表面に(B)が経時的にブリードアウトする問題がある。(C)が1重量部未満であれば耐光性、耐熱老化性が不足し、20重量部を越えると低温でのソフト感が不足する。(D)が0.5重量部未満であれば、隠蔽性が不足し基材の色が透けるやすくなり、5重量部を越えると成形時の熔融粘度が高くなり成形が困難となる。

【0042】本発明のスラッシュ成形用材料の製造方法は特に限定されないが、以下の方法が挙げられる。

①(A)の粉体、(B)、(C)および(D)を一括して混合装置で混合する方法。

②あらかじめ(B)、(C)および(D)を混合しておき、これを(A)の粉体と混合する方法。

③(A)の粉体を製造する任意の段階であらかじめ(B)、(C)および(D)の一部または全部を含有させておく方法。

これらうち好ましいのは任意の色の成形用材料を効率よく得られる点で②の方法である。

【0043】本発明のスラッシュ成形用材料の製造装置は特に限定されず、公知の粉体混合装置を使用することができる。粉体混合装置としては、高速剪断混合装置(例えばヘンシェルミキサー等)、低速混合装置「例え

10

20

30

40

50

ばナウタミキサー、プラネタリーミキサー等」等が挙げられる。

【0044】本発明のスラッシュ成形用材料の平均粒径は50~400 μ m、好ましくは100~300 μ m、特に好ましくは130~200 μ mである。平均粒径が50 μ m未満では粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込まず成形が困難になり、400 μ mを越えると成形した表皮にピンホールが発生しやすくなる。また、100 μ m未満の粒子の割合は通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。20重量%を越えると粉塵が発生し作業環境が悪化するとともに粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込まず成形が困難となることがある。また、安息角は通常35°以下、好ましくは33°以下であり、スパチュラ角は通常50°以下、好ましくは40°以下である。安息角およびスパチュラ角が上記範囲外であると粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込まず成形が困難となることがある。なお、ここでいう平均粒子径は

【「TUBTEC」、レーゼンテック社製】などの粒度分布測定機で測定した篩い下50%の粒子径の値であり、安息角およびスパチュラ角は【「パウダーテスト」、ホソカワミクロン社製】で測定される値である。

【0045】本発明のスラッシュ成形用材料には必要に応じて公知の添加剤（ブロッキング防止剤、離型剤、耐光安定剤、耐熱安定剤、難燃剤等）を任意に含有させることができる。

【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0047】製造例1

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、数平均分子量が2,000、ヒドロシキル価が56のポリカプロラクトンジオール【「ブラクセルL220A L」、(株)ダイセル製】820部を投入し3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてイソホロンジイソシアネート（IPDI）120部を投入し、110℃で10時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタン樹脂を得た。該ウレタン樹脂の遊離イソシアネート含量は3.4%であった。これを【ウレタンプレポリマー1】とする。

【0048】製造例2

ビーカー内に【ウレタンプレポリマー1】230部およびIPDI3量体の ϵ -カプロラクタムブロック化物【「VESTAGON B1530」、ヒュルスジャパン(株)製】10部を投入してあらかじめ混合した後に、ポリビニルアルコール【「PVA-235」、(株)クラレ製】3部を溶解した分散液750部を添加し、ウルトラディスパーザー（ヤマト科学製）を使用し

て回転数9000rpmで1分間混合した。この混合液を攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに移し、攪拌しながらイソホロンジイソシアネート15部とジエタノールアミン1.5部を投入し、50℃で10時間反応を行った。反応終了後濾別、乾燥を行い、次いでブロッキング防止剤【「サイロイド978」、富士デヴィソン化学製】1部および耐光安定剤【「DIC-TBS」、大日本インキ化学工業製】0.5部を加えウレタンエラストマー粉末（F1）を調製した。該（F1）の数平均分子量（GPC測定による、以下同様）は40,000、Tg（DSC測定による、以下同様）は-48℃、SP値は10.5、平均粒径は135 μ mであった。

【0049】製造例3

ビーカー内に数平均分子量が1,000、ヒドロシキル価が112のポリエチレンアジペートジオール【「サンエスター2610」、三洋化成工業(株)製】160部、ヘキサメチレンジイソシアネート50部、ヘキサメチレンジアミン15部およびモノエタノールアミン1.5部、イソホロンジイソシアネート（IPDI）3量体の ϵ -カプロラクタムブロック化物【「VESTAGON B1530」、ヒュルスジャパン(株)製】10部を投入しあらかじめ混合した後に、ポリビニルアルコール【「PVA-235」、(株)クラレ製】3部を溶解した分散液750部を添加し、ウルトラディスパーザー（ヤマト科学製）を使用して回転数9000rpmで1分間混合した。この混合液を攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに移し、攪拌しながら50℃で10時間反応を行った。反応終了後濾別、乾燥を行い、次いでブロッキング防止剤（シリカ）【「サイロイド978」、富士デヴィソン化学製】1部および耐光安定剤【「DIC-TBS」、大日本インキ化学工業製】0.5部を加えウレタンエラストマー粉末（F2）を調製した。該（F2）の数平均分子量は20,000、Tgは-48℃、SP値は10.8、平均粒径は140 μ mであった。

【0050】製造例4

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、数平均分子量が2,000、ヒドロシキル価が56のネオペンチルアジペートジオール【「サンエスター5620」、三洋化成工業(株)製】820部を投入し、3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてIPDI120部を投入し、110℃で10時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタン樹脂を得た。該ウレタン樹脂の遊離イソシアネート含量は3.4%であった。これを【ウレタンプレポリマー3】とする。

【0051】製造例5

ビーカー内に【ウレタンプレポリマー3】230部とIPDI3量体の ϵ -カプロラクタムブロック化物【「VESTAGON B1530」、ヒュルスジャパン

(株)製] 10部を投入してあらかじめ混合した後に、ポリビニルアルコール[「PVA-235」、(株)クラレ製] 3部を溶解した分散液750部を添加し、ウルトラディスパーザー(ヤマト科学製)を使用して回転数9000rpmで1分間混合した。この混合液を攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに移し、攪拌しながらイソホロンジアミン15部とジエタノールアミン1.5部を投入し、50℃で10時間反応を行った。反応終了後濾別、乾燥を行い、次いでブロッキング防止剤[「サイロイド978」、富士デヴィソン化学製] 1部および耐光安定剤[「DIC-TBS」、大日本インキ化学工業製] 0.5部を加えウレタンエラストマー粉末(F3)を調製した。該(F3)の数平均分子量は40,000、Tgは-55℃、SP値は10.3、平均粒径は130μmであった。

【0052】実施例1

(F1) 100部、ジフェニルホスフェートのハイドロキノン縮合物[「CR733S」、大八化学(株)製] 10部および酸化チタン「タイペークR-820」、石原産業(株)製] 1部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。混合後、100℃で1時間熟成した後40℃まで冷却し、ブロッキング防止剤(シリカ)[「サイロイド978」、富士デヴィソン化学製] 1部を添加して、本発明のスラッシュ成形用材料(S1)を得た。

【0053】実施例2

(F2) 100部、フェニルキシレニルフォスフェートのビスフェノールA縮合物20部[「CR-747」、大八化学(株)製]、ジイソデシルフタレート1部および酸化チタン[「タイペークR-820」、石原産業(株)製] 1部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。以下実施例1と同様にしてスラッシュ成形用材料(S2)を得た。

【0054】実施例3

(F3) 100部、ジフェニルホスフェートのハイドロ

キノン縮合物[「CR735」、大八化学(株)製] 5部およびカーボンブラック[「#5500F」、東海カーボン(株)製] 2部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。以下実施例1と同様にしてスラッシュ成形用材料(S3)を得た。

比較例1

【0055】(F3) 100部、ジイソデシルフタレート(DIDP) 15部およびカーボンブラック[「#5500F」、東海カーボン(株)製] 2部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。以下実施例1と同様にしてスラッシュ成形用材料(S4)を得た。

【0056】物性測定例1

実施例1～3および比較例1で得た(S1)～(S4)および比較例2としてスラッシュ成形用塩ビパウダー[「S130」住友化学(株)製](S5)をそれぞれ220℃に加熱した金型に10秒間接触させ熱溶融後未溶融の粉末を除去し、室温中で1分間放置した後、水冷して成形シートを作成した。得られた成形シートについて下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表1に示す。

破断強度および伸び率(25℃)、低温破断強度および伸び率(-35℃)、硬度: JIS-K6301に準じて測定した。

フォギング: 50×50mmのサンプルを口がすり合わせになったガラス容器に入れ、ガラス板で蓋をした後、100℃に温調したオイルバスに入れた。20時間後、蓋のガラス板の霞度をJIS-K6717に準じて測定した。

30 外観: シート表面の色ムラを下記評価基準で目視判定した。

○; 均一、△; 僅かに色ムラが確認できる、×; 色ムラ有り

【0057】

【表1】

	実施例			比較例	
	-----			-----	
	1	2	3	1	2
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4	S5
伸び率 (%)	410	370	480	470	300
破断強度 (MPa)	11	10	10	10	10
低温伸び率 (%)	200	175	270	270	80
低温破断強度 (MPa)	22	20	24	25	25
硬度 (JISA)	75	73	65	63	83
フォギング (%)	2	1	3	5	11
外観	○	○	○	○	○

【0058】物性測定例2

物性測定例1と同様にして得た(S1)～(S5)の各成形シートをモールド内にセットした状態でその上にウレタンフォーム形成成分[E0チップドポリプロピレントリオール(数平均分子量5,000)95部、トリエタノールアミン5部、水2.5部、トリエチルアミン1部およびポリメリックMDI61.5部からなる]を添加し発泡密着させ、(S1)～(S5)の各表皮層を有するウレタンフォーム成形体を得た。これらの成形体を120℃の循環乾燥器内で500時間熱処理した後、該*30

*成形体からウレタンフォームを取り除き、各成形シート(表皮層)について下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表2に示す。

伸び率(25℃、-35℃):JIS-K6301に準じて測定した。

変色度合:下記評価基準で目視判定した。

○;変化無し、×;変化有り

【0059】

【表2】

	実施例			比較例	
	-----			-----	
	1	2	3	1	2
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4	S5
熱処理後の伸び (%)	300	370	360	350	10
(25℃)					
熱処理後の伸び (%)	110	98	220	210	0
(-35℃)					
変色度合	○	○	○	×	×

【0060】物性測定例3

物性測定例2で得た(S1)～(S5)の各表皮層を有するウレタンフォーム成形体をそれぞれブラックパネル温度83℃のカーボンアークフェードメーター内で400時間処理した。処理後成形体からウレタンフォームを取り除き、各成形シート(表皮層)について下記試験方

法により性能試験を行った。その結果を表3に示す。

伸び率(25℃、-35℃):JIS-K6301に準じて測定した。

変色度合:下記評価基準で目視判定した。

○;変化無し、×;変化有り

【0061】

【表3】

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4	S5
フエートメー処理後の伸び (%) (25℃)	400	370	500	380	10
フエートメー処理後の伸び (%) (-35℃)	105	91	320	120	0
変色度合	○	○	○	○	×

【0062】

【発明の効果】本発明のポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料は下記の効果を有する。

1. 低硬度のため触感に優れる。
2. 低温での伸びが従来のPVC系のものと比較して大きい
ため、寒冷地でのインパネ表皮の割れを防止でき、
また助手席のエアバッグをインパネに内蔵型にした場合
の寒冷地での動作時の乗員保護性に優れている。

*

* 3. フォギングが無く、しかも耐熱老化性および耐光老化性に優れている。

4. 色ムラが無く、外観の優れた成形物を得ることができる。

上記効果を奏することから本発明のスラッシュ成形用材料は、インパネをはじめ自動車内装材として極めて有用である。また、ソファ表皮等の家具など他の成形品への応用も可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 K 5/521

C 0 8 K 5/521

C 0 8 L 75/04

C 0 8 L 75/04

// B 2 9 K 75:00

(72)発明者 高井 好嗣
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 鶴飼 順三
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72)発明者 西村 秀雄
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72)発明者 小林 一夫
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

Fターム(参考) 4F205 AA45 AB07 AB12 AB23 AH25

AH26 AH51 GA12 GB01

4J002 CK031 CK041 DA038 DA068

DE048 DE188 DE218 DF028

DG048 DG068 DH048 DJ008

EQ018 ER006 EU028 EU038

EW047 FD020 FD027 FD098

4J034 BA08 CA02 CA04 CA13 CA15

CA17 CB03 CB04 CB07 CB08

CC03 CC08 CC12 CC23 CC26

CC45 CC52 CC61 CC62 CC65

CC67 CD04 DA01 DB03 DB07

DF11 DF12 DF16 DF17 DF20

DF22 DF29 DG02 DG03 DG04

DG05 DG08 DG10 DG12 DG14

DG16 DG27 DG29 DH02 DH06

DH10 GA55 HA01 HA07 HA15

HA18 HB06 HB09 HB12 HC03

HC09 HC12 HC17 HC22 HC25

HC34 HC44 HC46 HC52 HC61

HC64 HC67 HC71 HC73 HD03

HD04 HD07 HD12 HD15 JA01

JA03 JA13 JA14 JA24 JA27

JA44 MA01 MA02 MA03 MA04

MA12 MA14 MA15 MA16 QA05

QB03 QB15 QC04 QD06

THIS PAGE BLANK (USPTO